

KATARZYNA GÓRALCZYK, PAWEŁ STRUCIŃSKI, KATARZYNA CZAJA, AGNIESZKA HERNIK, JAN K. LUDWICKI

UNIEPALNIACZE – ZASTOSOWANIE I ZAGROŻENIE DLA CZŁOWIEKA

FLAME RETARDANTS – USE AND HAZARDS FOR HUMANS

Zakład Toksykologii Środowiskowej
Państwowy Zakład Higieny
00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24
Kierownik: prof. dr hab. J.K. Ludwicki

Uniepalniacze są to substancje opóźniające zapłon. Na podstawie piśmiennictwa przedstawiono zagrożenia dla człowieka wynikające z zastosowania tych środków w różnych gałęziach przemysłu.

WSTĘP

Uniepalniacze (ang. *flame retardants*) – są to środki opóźniające zapłon. Związki te charakteryzują się wysokimi temperaturami zapłonu, praktycznie są substancjami niepalnymi, stąd powszechne ich wykorzystanie w różnych gałęziach przemysłu. Dodawane są one między innymi do mas plastycznych wykorzystywanych przez przemysł elektroniczny (komputery, telewizory, telefony itp.), do mas bitumicznych, materiałów budowlanych, tkanin stosowanych w budownictwie, do produkcji mebli tapicerowanych, a także płynów hydraulicznych, lakierów itp. Ponadto, znajdują zastosowanie jako preparaty do impregnacji drewna oraz w przemyśle motoryzacyjnym [6, 46]. Dzięki tym substancjom w czasie pożaru wydziela się mniej ciepła i mniej tlenu węgla oraz dymu.

Substancje wykorzystywane jako *flame retardants* (FR), proponowana polska nazwa uniepalniacze lub substancje uniepalniające, należą do różnych grup chemicznych. Najczęściej spotykanymi środkami opóźniającymi zapłon są:

- bromoorganiczne FR,
- chloroorganiczne FR,
- fosforoorganiczne i fosforowe FR,
- azotowe FR,
- nieorganiczne FR.

W zależności od tego do jakich celów wykorzystywane są produkty zawierające substancje opóźniające zapłon stosuje się różne FR. Ponadto, przy ich wyborze brany jest również pod uwagę koszt produkcji oraz możliwości przerobu wtórnego (recykling).

Ze względu na stale rozwijające się różne gałęzie przemysłu, a co za tym idzie pojawianie się w otoczeniu człowieka ogromnej liczby produktów mogących stanowić zagrożenie pożarowe, niezbędne jest w coraz większym stopniu wykorzystywanie środ-

ków opóźniających zapłon. W 1994 r. światową produkcję wszystkich FR szacowano na ponad 600 000 ton. Obejmowała ona ponad 100 różnych produktów należących do 5 podstawowych grup.

Związki halogenoorganiczne

Spośród związków halogenoorganicznych jako substancje opóźniające zapłon znalazły zastosowanie jedynie związki bromowane i chlorowane. Pozostałe związki halogenoorganiczne to jest: fluorowane i jodowane nie są stosowane ze względu na wysokie koszty ich produkcji oraz niską trwałość i efektywność działania.

Bromowane i chlorowane substancje uniepalniające można podzielić na trzy grupy: związki aromatyczne, alifatyczne i cykloalifatyczne. Największe zastosowanie mają związki bromowane. Ze względu na swoje właściwości fizyko-chemiczne aromatyczne bromowane FR używane są jako dodatek do mas termoplastycznych. Spośród związków bromoorganicznych największe znaczenie mają substancje o dużej masie cząsteczkowej powyżej 200 oraz zawierające od 50 do 85% wagowych bromu. Związki te znalazły szerokie zastosowanie w produkcji tworzyw sztucznych wykorzystywanych następnie do produkcji komputerów i akcesoriów komputerowych, sprzętu biurowego i gospodarstwa domowego (AGD i RTV), samochodowych systemów ABS oraz impregnacji materiałów włókienniczych wykorzystywanych w budownictwie (materiały ociepleniowe, różnego rodzaju wykładziny) oraz w przemyśle meblowym do produkcji mebli tapicerowanych. Stanowią one około 25% światowej produkcji środków obniżających zapłon [15, 34, 45].

Związki fosforu

Do środków opóźniających zapłon zawierających fosfor należą zarówno organiczne jak i nieorganiczne związki fosforu. Związki fosforoorganiczne, oprócz fosforu, często zawierają również azot, chlor i brom. Spośród nieorganicznych związków fosforu najczęściej stosowane są polifosforan amonu oraz czerwona odmiana alotropowa fosforu. Ta grupa związków wykorzystywana jest przy produkcji mas poliuretanowych, polipropylenowych oraz farb i impregnatów drewna oraz do impregnacji niektórych tkanin. Stanowią one około 20% światowej produkcji środków obniżających zapłon [15].

Związki azotowe

Ta grupa FR wykorzystywana jest w ograniczonym stopniu. Związki te głównie zastosowanie znalazły przy produkcji propylenu i polietylenu [15].

Związki nieorganiczne

Spośród środków opóźniających zapłon związki nieorganiczne stanowią około 50% światowej produkcji FR. Głównymi produktami wykorzystywanymi na skalę przemysłową są wodorotlenki różnych metali. Najczęściej spotykanymi FR są związki zawierające antymon, glin, bor, molibden, magnez oraz cynk. Mogą one występować samodzielnie, ale częściej stosowane są w połączeniu ze środkami opóźniającymi zapłon należącymi do jednej z wcześniej omawianych grup. W tych przypadkach, kiedy występują one samodzielnie ich głównym działaniem jest, w przypadku pożaru, redukcja ilości powstającego dymu. Dopiero w połączeniu z FR należącymi do innych grup spełniają one rolę klasycznych uniepalniaczy. Związki te dodawane są jako środki opóźniające zapłon do wełny i produktów pochodzenia celulozowego takich jak: bawełna i papier [15].

Produkcja środków opóźniających zapłon stale rośnie dotyczy to zarówno ich tonażu jak i asortymentu produktów [32]. W tabeli I zestawiono roczną produkcję FR należących do poszczególnych grup.

Tabela I. Światowa produkcja środków opóźniających zapłon w 1994 r. [32].
World's production of flame retardants in 1994 [32].

Grupy FR	Produkcja (w tonach)
Związki bromoorganiczne	150 000
Związki chloroorganiczne	60 000
Związki fosforoorganiczne i fosforowe	100 000
Związki azotowe	80 000
Związki nieorganiczne	270 000

Spośród wszystkich omawianych grup FR największe znaczenie toksykologiczne mają związki halogenoorganiczne, a w szczególności – najczęściej stosowane – bromoorganiczne, charakteryzujące się największą efektywnością działania wśród wszystkich związków halogenoorganicznych.

UNIEPALNIACZE BROMOORGANICZNE

Produkcja i zastosowanie

Uniepalniacze bromoorganiczne (ang. *bromoorganic flame retardants*, BFR) należą do najbardziej skutecznych środków uniepalniających. Najczęściej stosowane związki wykorzystywane jako środki opóźniające zapłon to:

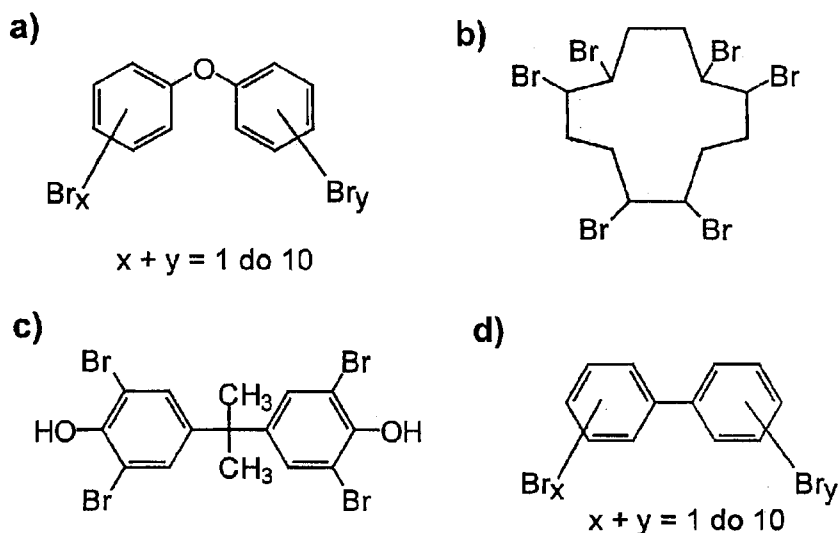
TBBPA	– tetrabromobisfenol-A
HBCD	– heksabromocyklododekan
Deca-BDE (Dekabromodifenylo eter)	
Octa-BDE (Oktabromodifenylo eter)	– PBDE – polibromowane difenylo etery
Penta-BDE (Pentabromodifenylo eter)	
PBB	– polibromowane bifenyle

Na rycinie 1 przedstawiono wzory strukturalne tych związków.

Jak podano w tabeli I (dane pochodzą z 1994 r.) rocznie produkowanych jest ponad 150000 ton BFR. Największymi producentami są USA, Wielka Brytania, Izrael i Holandia. W tabeli II zestawiono roczną produkcję poszczególnych BFR (dane pochodzące z 1999 r.) [6, 14]. Substancje te najczęściej stosowane są jako dodatki w trakcie produkcji różnych tworzyw sztucznych i do impregnacji tkanin. Ponad 56% produkcji wykorzystuje przemysł elektryczny i elektroniczny, a następne 31% znajduje zastosowanie w budownictwie [6, 36]. Na rycinie 2 przedstawiono światowe zużycie bromoorganicznych środków opóźniających zapłon w różnych gałęziach przemysłu.

Właściwości

Związki bromoorganiczne podobnie jak pozostałe związki halogenoorganiczne ze względu na swoje właściwości fizyko-chemiczne stanowią duże zagrożenie dla środowiska, w tym również dla człowieka. Z punktu widzenia zagrożenia dla człowieka i środowiska szczególne znaczenie ma ich zdolność do biokumulacji i biomagnifikacji na poszczególnych poziomach piramidy troficznej. Biokumulacja jest funkcją

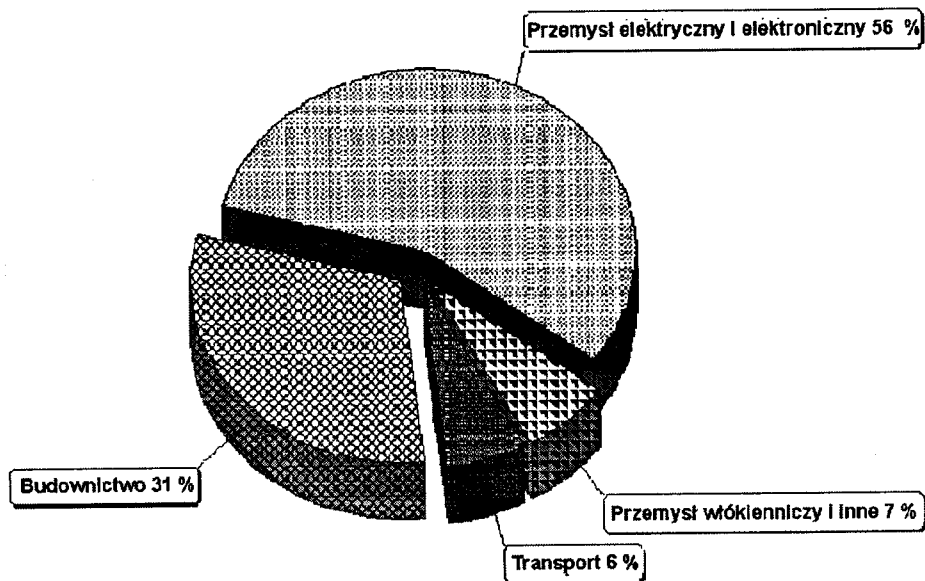


Ryc. 1. Wzory strukturalne wybranych bromowanych związków opóźniających zapłon.
Fig. 1. Chemical structures of selected brominated flame retardants.

Tabela II. Światowa produkcja bromowanych środków opóźniających zapłon w 1999 r. (w tonach) [6].
World's production of brominated flame retardants in 1999 (tonnes) [6].

Związek	Europa	Ameryka Płn.	Azja	Razem
TBBPA	13 800	21 600	85 900	121 300
HBCD	8 900	3 100	3 900	15 900
PBDE	8 160	33 965	25 000	67 125
Razem	30 860 (15,1%)	58 665 (28,7%)	114 800 (56,2%)	204 325 (100%)

współczynnika podziału tłuszcz-woda substancji i jej odporności na degradację i biotransformację. Potencjalna biokumulacja rośnie wraz ze wzrostem właściwości lipofilowych wyrażanych jako współczynnik podziału oktanol:woda (k_{ow}). Wartością $\log k_{ow}$ od 2 do 7 charakteryzują się związki o szczególnie silnych zdolnościach do biokumulacji [10, 43, 52]. W przypadku omawianych związków bromoorganicznych $\log k_{ow}$ waha się od 5,87 do 6,16 w zależności od liczby atomów bromu w cząsteczce. Również ich właściwości lipofilowe, a co za tym idzie zdolności do kumulacji w różnych elementach środowiska, a także właściwości toksyczne zależą od ilości atomów bromu w cząsteczce oraz budowy przestrzennej [4]. Zjawisko biokumulacji, rozumiane powszechnie jako nagromadzenie się substancji w kolejnych ogniach łańcucha pokarmowego, jest w istocie wypadkową trzech efektów [41, 50, 52]:



Ryc. 2. Zużycie bromoorganicznych środków opóźniających zapłon w różnych gałęziach przemysłu [6].

Brominated flame retardants consumption by final applications [6].

- biokoncentracji, wynikającej z pasywnego podziału związku pomiędzy organizmem, a otaczającym je środowiskiem (dotyczy to przede wszystkim środowiska wodnego),
- biokumulacji właściwej, odnoszącej się do zateżnienia związków w organizmie na skutek aktywnego pobrania substancji z otaczającego środowiska (np. wody, żywności, powietrza),
- biomagnifikacji będącej biologicznym zwielokrotnieniem stężeń tych związków w różnych łańcuchach pokarmowych.

Podobnie jak związki chloroorganiczne substancje bromoorganiczne charakteryzują się dużą trwałością w środowisku i występują we wszystkich jego elementach.

Występowanie

Najwyższe stężenia omawianych związków występują w osadach dennych oraz w tkance tłuszczowej organizmów żywych, ale pozostałe elementy środowiska nie są wolne od tych związków.

Z badań prowadzonych w kilku ośrodkach na świecie wynika, że związki te obecne są w próbkach powietrza w krajach produkujących BFR (np. Japonia), jak i w krajach, gdzie te związki nigdy nie były wytwarzane (np. Szwecja). *Watanabe* i wsp. w próbkach powietrza pobieranych w Osace (Japonia) i na Tajwanie wykrywali PDBE w stężeniach odpowiednio 7,1–21 pg/m³ oraz 23–53 pg/m³ [13, 14, 51].

Liczne zespoły badaczy prowadziły na szeroką skalę w Japonii i Europie również badania środowisk wodnych. Objęto nimi próbki wody pochodzące z rzek i ich ujść,

próbki osadów dennych i organizmy żywe. We wszystkich przebadanych próbkach wody stężenia BFR były stosunkowo niskie, a często bliskie granicy wykrywalności metody, co wynika z faktu, że związki te są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie. Znacznie wyższe stężenia wykrywano w próbkach wody pochodzącej ze zlewu różnych rzek lub z ich ujść [1, 13, 14]. *Darnerud* i wsp. opisują badania, w których były pobierane próbki osadu z różnych poziomów Głębi Bornholmskiej na Bałtyku. Kongenery PBDE wykrywano powyżej granicy oznaczalności metody, tylko w próbkach pochodzących z górnej warstwy (4 mm), a ich średnie stężenie równe było 0,52 ng/g suchej masy [13, 14, 31, 39, 40]. Badano również próbki osadów pochodzących z szwedzkich rzek, nad którymi usytuowane były zakłady przemysłowe – głównie włókiennicze. W tych próbkach poziom PBDE i HBCD był znacznie wyższy od stężeń stwierdzanych w próbkach osadów z innych rzek i tak np. dla kongeneru BDE-209 wynosił 12 000 ng/g [13, 40]. Podobne rezultaty uzyskiwano również w badaniach próbek wody rzek z innych krajów europejskich, w których zużycie BFR jest znaczne. Stężenie kongeneru BDE-209 w próbkach osadów z rzek w Wielkiej Brytanii i Irlandii mieściło się w zakresie od 34 do 1 800 ng/g suchej masy [13, 14, 40]. Stężenia tych związków w tkankach zwierząt wodnych są znacznie wyższe niż w otaczającym je środowisku. Dotyczy to zarówno zwierząt słono- i słodkowodnych. W jednej ze szwedzkich rzek poziom PBDE w mięśniach i wątrobie ryb wynosił odpowiednio 27 i 110 µg/kg tłuszczu, a w rybach z rzek w Północnej Westfalii stężenie PBDE wynosiło od 18 do 983 µg/kg tłuszczu. Zbieżne wyniki uzyskiwano w badaniach śledzia bałtyckiego i z Morza Północnego, gdzie stężenia PBDE w tkankach tych ryb wynosiły odpowiednio 12–57 i 1–120 µg/kg tłuszczu [1, 13]. Podobne badania prowadzono również w Japonii, USA i Kanadzie. W badaniach na kontynencie amerykańskim stwierdzano znacznie wyższe stężenia BFR w tkankach organizmów wodnych niż w pozostałych rejonach świata. *Ikononou* i wsp. badali tkanki krabów, ryb i ssaków wodnych z wód Kolumbii Brytyjskiej. Obecność PBDE stwierdzano we wszystkich analizowanych próbkach a kongener BDE-47 występował zawsze w najwyższych stężeniach dochodzących nawet do 1400 µg/kg tłuszczu [13, 23].

U zwierząt lądowych poziomy związków bromoorganicznych są niższe niż u organizmów wodnych, z wyjątkiem ptaków żywiących się rybami. W jajach tych ptaków pod koniec lat 80-tych wykrywano średnio 1211 µg/kg tłuszczu [13, 38]. W Szwecji w latach 80-tych i 90-tych w ramach Programu Monitoringu Środowiska przebadano pod kątem obecności związków bromoorganicznych próbki tkanek królików, łosi i reniferów. W tkankach króliczych nie wykryto badanych związków, a w tkankach pozostałych zwierząt ich stężenia były bardzo niskie i mieściły się w zakresie od 1,7 do 0,47 ng/kg tłuszczu [14, 24, 37].

Związki bromoorganiczne są również wykrywane w tkankach pochodzących od człowieka. W licznych badaniach przeprowadzonych w Szwecji wykryto PBDE w tkance tłuszczowej ludzi w stężeniu 5 ng/g wyekstrahowanego tłuszczu, a w próbkach wątroby od 6 do 14 ng/kg tłuszczu [13, 29]. Podobne wyniki uzyskiwano również w Finlandii [14] i Hiszpanii [30]. W krajach skandynawskich, Niemczech oraz USA w badaniach monitorowych związków bromoorganicznych, głównie PBDE w mleku kobiecym wykazano, że ich średnie stężenia w mleku mieszanek tych krajów są zbliżone i wynoszą około 26 µg/kg tłuszczu [13, 14, 48]. Poziomy tych związków są więc znacznie niższe niż np. PCB, którego stężenia w mleku kobiecym w Europie wahają się od 500 do

1600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tłuszczu [2, 11, 12, 13, 28]. Stężenia bromopochodnych, w przeciwieństwie do związków chloroorganicznych, w mniejszym stopniu zależą od ich poziomów w żywności, a w większym od wykonywanej przez dawczynię pracy. W badaniach, w których pobierano próbki mleka od kobiet pracujących jako sprzątaczk, personel obsługujący komputery i urządzenia biurowe oraz zatrudnionych przy likwidacji urządzeń elektronicznych w jednym ze szwedzkich szpitali stężenia PBDE w poszczególnych grupach były znacznie zróżnicowane i wynosiły odpowiednio 3, 4 i 26 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tłuszczu [32]. Zbliżone wyniki uzyskano w badaniach niemieckich gdzie przebadano 25 próbek mleka kobiecego, w których PBDE występował w stężeniach od 0,6 do 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tłuszczu [14]. W badaniach zarówno szwedzkich jak i niemieckich równolegle prowadzono również analizę poziomów PBDE we krwi dawczyń [13, 14, 35, 42, 49]. W próbkach krwi dawczyń z Niemiec średnie stężenie sumarycznego PBDE w wynosiło $2,1 \pm 1,4$ ng/kg tłuszczu, z czego 70% stanowiły kongenery BDE-47 i BDE-99 [13, 14]. Natomiast stężenia tych związków we krwi pracownic różnych działów sztokholmskiego szpitala: sprzątaczk, pracownic biurowe i osoby pracujące przy likwidacji sprzętu elektronicznego kształtowały się podobnie jak w pochodzących od tych samych kobiet próbkach mleka [14, 42]. Świadczyć to może o stałym narażeniu dawczyń na te związki.

Na podstawie licznych badań szwedzkich przyjęto, że pobranie PBDE przez dorosłego człowieka wynosi 51 $\text{ng}/\text{dzień}$. Oszacowano również, że niemowlęta karmione mlekiem matki przyjmują 110 ng PBDE/dzień [13]. Badania szwedzkie mogą stanowić dobry materiał porównawczy dla badań planowanych w innych krajach.

Skutki zdrowotne

Związki bromoorganiczne, podobnie jak związki chloroorganiczne, ze względu na dużą trwałość w środowisku oraz znaczne powinowactwo do tłuszczu stanowią znaczne zagrożenie dla człowieka. Należą one do grupy persystentnych zanieczyszczeń środowiska (ang. *Persistent Organic Pollutants – POPs*), której w ostatnich latach poświęca się coraz więcej uwagi. Do tej grupy związków liczącej kilkanaście tysięcy substancji, obok BFR należą między innymi DDT (jego izomery i metabolity), izomery heksachlorocykloheksanu (HCH), aldryna, dieldryna, endryna, heptachlor, heksachlorobenzen (HCB), polichlorowane bifenyle (PCB), polichlorowane naftaleny (PCN), polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF), polichlorowane dibfenyle etery (PCDE) [16, 44]. Mimo, że wykrywane stężenia BFR w materiale pochodzącym od ludzi są znacznie niższe niż bardziej rozpowszechnionych związków chloroorganicznych, ich wpływ na organizm człowieka ma istotne znaczenie toksykologiczne. Chroniczne narażenie na BFR może powodować różnorodne niepożądane objawy ze strony różnych narządów człowieka. Niektóre BFR, takie jak polibromowane bifenyle (PBB) czy polibromowane difenyle etery (PBDE) obok licznej grupy związków chloroorganicznych zaliczane są do substancji zaburzających równowagę układu hormonalnego tzw. *endocrine disruptors – EDs* [5, 7]. Ze względu na złożoność układu hormonalnego, mechanizmy działania ksenobiotyków wywołujących jego dysfunkcję są bardzo skomplikowane i nie do końca poznane. Skutki ich działania mogą być szczególnie niebezpieczne w okresie życia płodowego oraz zaraz po urodzeniu, ze względu na brak całkowicie ukształtowanego układu endokrynologicznego. Może to prowadzić do nieodwracalnych zaburzeń rozwojowych manifestujących się, nawet z dużym opóźnieniem, dysfunkcją różnych narządów [3, 33].

W badaniach *in vitro* na komórkach myszy oraz w hodowlach tkankowych komórek rakowych z gruczołu piersiowego człowieka wykazano potencjał estrogeny kilku kongenerów PBDE, a szczególnie ich hydroksylowanych metabolitów oraz bromowanego bisfenolu A. Obie grupy związków były agonistami receptora *Ah* i symulowały *in vitro* indukcję lucyferazy [18, 27]. *Meerts* i wsp. sugerują, że metabolizm PBDE *in vivo* może wykazywać jeszcze mocniejsze działanie pseudoestrogenne [27].

W szeregu badaniach prowadzonych na zwierzętach wykazano również wpływ PBDE na aktywność enzymów wątrobowych i hormonów tarczycy. Reakcja organizmów zwierząt doświadczalnych na podawanie doustne PBDE była zbliżona do tych, które były obserwowane przy podawaniu w tych samych warunkach PCB [19, 53]. Potwierdzenie aktywności PBDE podobnej jak naturalne hormony tarczycy uzyskano w badaniach prowadzonych na hodowlach tkankowych ludzkiej tarczycy. Wykazano w nich, że znakowane PBDE wbudowuje się w tkankę tarczycy [22, 26]. *Szymańska* wykazała, że związki bromoorganiczne wykazują również działanie porfirogenne. Dotyczy to zwłaszcza przypadków chronicznego narażenia na heksabromobenzen (HBB) [45].

W Szwecji, *Lindström* i wsp. przeprowadzili pilotowe badania wpływu depozytów tkankowych PBDE na wzrost częstotliwości występowania niektórych nowotworów u ludzi. Przebadano 77 próbek tkanki tłuszczowej chorych na czerniaka złośliwego i chłoniaki inne niż choroba *Hodgkina* oraz 27 próbek od osób bez choroby nowotworowej. W przypadku obu grup chorych wykryto podwyższone poziomy 2,2',4,4'-tetrabromodifenylo eteru (2,2',4,4'-TeBDE = kongener BDE-47), które wynosiły 5,1 µg/kg u pacjentów z czerniakiem oraz 13 µg/kg w grupie chorych na chłoniaki. Różnice te były istotne statystycznie. We wszystkich badanych przypadkach odnotowywano zawsze wyższe poziomy depozytów tkankowych kongeneru BDE-47 u mężczyzn z chłoniakami innymi niż choroba *Hodgkina* i należącymi do podgrupy chorych narażonych zawodowo (zawodowi kierowcy). W badaniach tych nie wykazano natomiast zależności pomiędzy 2,2',4,4'-TeBDE a wiekiem, w przeciwieństwie do ksenobiotyków chloroorganicznych gdzie taki związek wykazano. Autorzy tych badań wykazali, że istnieje ryzyko zachorowania na jedną z omawianych chorób nowotworowych, a iloraz szans (*odds ratio*, *OR*) wynosi w tym przypadku 2,7 dla czerniaka złośliwego oraz 3,5 w przypadku chłoniaków innych niż choroba *Hodgkina* [20, 25].

Kongenery 2,2',4,4'-tetrabromodifenyloeteru i 2,2',4,4',5-pentabromodifenyloeteru (kongener BDE-99) występują najczęściej i w najwyższych stężeniach zarówno w próbkach środowiskowych jak i w tkance człowieka. Dlatego oba te kongenery wybrano do badań wpływu prenatalnego narażenia na PBDE. W badaniach *Eriksson* i wsp. skarmiano samice myszy różnymi dawkami badanych kongenerów PBDE. U 2- i 4-miesięcznego potomstwa tych myszy obserwowano nienormalne zachowanie w porównaniu z grupą zwierząt kontrolnych. W przypadku narażenia na kongener BDE-99 obserwowano również zmiany behawioralne u dorosłych zwierząt doświadczalnych [17].

PODSUMOWANIE

Polibromowane związki organiczne wykorzystywane jako środki opóźniające zapłon reprezentowane głównie przez polibromowane difenyloetery, jak wykazują badania prowadzone w szeregu ośrodkach europejskich i światowych, obecne są, podobnie jak

związki chloroorganiczne, we wszystkich elementach środowiska łącznie z organizmem człowieka. Środowiskowe stężenia tych związków kształtują się na poziomie $\mu\text{g}/\text{kg}$ podczas, gdy persystentne związki chloroorganiczne występują w stężeniach równych mg/kg . Znaczna różnica w stężeniach obu tych grup związków przyczynia się do trudności metodycznych dotyczących analizy związków bromoorganicznych w różnych matrycach. Z tego względu a także z uwagi na prawdopodobne, a w niektórych przypadkach udowodnione szkodliwe działanie tych związków dla człowieka, władze niektórych krajów w ślad za postanowieniami Parlamentu Unii Europejskiej wprowadziły ograniczenia w stosowaniu bromoorganicznych związków opóźniających zapłon. Ograniczenia te dotyczą zarówno zakazu wykorzystywania ich w niektórych gałęziach przemysłu (np. przy produkcji tkanin mających kontakt ze skórą człowieka) jak i ograniczeń dotyczących procentowego udziału BFR jako dodatku przy produkcji mas plastycznych (z 5% do 3%) [8, 9, 21, 47].

Niezależnie od wprowadzanych obecnie w krajach Unii Europejskiej ograniczeń w stosowaniu BFR, związki te są i przez najbliższe lata będą uwalniane do środowiska wskutek przerobu wtórnego sprzętu elektronicznego i artykułów gospodarstwa domowego jak i nadal znacznej ich produkcji np. w Japonii, Izraelu i USA.

Oprócz działań administracyjnych niezbędne również wydają się działania mające na celu stałe monitorowanie poziomów tych związków w różnych elementach środowiska. Na przykład w USA włączono badania monitorowe PBDE w mleku kobiecym do rutynowo prowadzonych badań [22]. Monitoring w krajach europejskich polega na ogół na badaniach przesiewowych lub pilotowych, co w znacznym stopniu ogranicza możliwości rozpoznania skali zagrożenia populacji generalnej. Jednocześnie w niektórych krajach europejskich prowadzone są prace problemowe obejmujące w zakresie toksycznego działania tych związków na organizm człowieka, co stanowi uzupełnienie badań monitorowych.

Niezależnie od wybranej formy kontrolowania środowiska pod kątem obecności związków bromoorganicznych, wiedza na temat zmian stężeń BFR w środowisku, które jak należy oczekiwać powinny być następstwem wchodzenia w życie przepisów ograniczających ich stosowanie, ma istotne znaczenie przy ocenie skuteczności tych działań oraz ocenie ryzyka dla ludzi.

K. Góralczyk, P. Struciński, K. Czaja, A. Hernik, J.K. Ludwicki

FLAME RETARDANTS – USE AND HAZARDS FOR HUMANS

Summary

Flame retardants (FRs) are chemicals which added to materials during or after manufacture, inhibit or even suppress the combustion process due to their thermal stability. Large quantities of FRs are added to the plastic material (resins) in variety of electrical and electronic appliances including television and computer casing. The other uses of these compounds include production of building materials, upholstered furniture, textiles, wall covering, carpets, hydraulic fluids as well as vehicles and aircraft.

Taking into account the chemical structure, there are five main groups of FRs: brominated, chlorinated, phosphorous-containing, nitrogen-containing (i.e. melamines) and inorganic compounds.

Halogenated compounds, especially polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), a class of brominated flame retardants, due to their lipophilic characteristics and persistence have become ubiquitous environmental contaminants. There are indications that PBDEs may affect hormone function acting as endocrine disruption and may be toxic for developing brain. These compounds have been associated with non-*Hodgkin's* lymphoma in humans, a variety of cancers in rodents and disruption of thyroid hormones balance. Similarly to other persistent halogenated compounds they are also able to affect the xenobiotic metabolizing enzymes activity.

PBDEs are now found as residues in sediments, wildlife and human (milk, serum adipose tissue) samples. The predominant congeners in environmental samples, including human specimens are two congeners: 47 and 99. Currently, the estimated daily intake of PBDEs by adult humans is equal $51 \text{ ng} \times \text{day}^{-1}$ while by breast-fed infants equals $110 \text{ ng} \times \text{day}^{-1}$.

PIŚMIENNICTWO

1. *Allchin C.R., Law R.J., Morris S.*: Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK. *Environ. Pollut.* 1999, 105, 197–207.
2. *Atuma S., Aune M., Darnerud P.O., Cratlingius S., Wernroth M.L., Wicklund-Glynn A.*: Preliminary investigation on levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in breast milk from primiparous women in Uppsala, Sweden. *Materiały konferencyjne, ACS, Anaheim, USA, 1999.*
3. *Ben-Jonathan N., Cooper R.L., Foster P., Hughes C.L., Hoyer P.B., Klotz D., Kohn M., Lamb D.J., Stancel G.M.*: An approach to the development of quantitative models to assess the effects of exposure to environmentally relevant levels of endocrine disruptors on homeostasis in adults. *Environ. Health Perspect.* 1999, 107, Suppl. 4, 605–611.
4. *Bernes C.*: Persistent Organic Pollutants. A Swedish View of an International Problem. *Swedish Environmental Protection Agency, Monitor 16, 1998.*
5. *Birnbaum L.S.*: Endocrine effects of prenatal exposure to PCBs, dioxins, and other xenobiotics: Implications for policy and future research. *Environ. Health Perspect.* 1994, 102, 676–679.
6. *BSEF (Bromine Science and Environmental Forum)*: An introduction to brominated flame retardants, 2000 (dostępne również w Internecie: <http://www.bsef.com>).
7. *Colborn T., vom Saal F.S., Soto A.M.*: Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans, *Environ. Health Perspect.* 1993, 101, 378–384.
8. *Commission of the European Communities*. Proposal for a Directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS), C5-0637/2001.
9. *Commission of the European Communities*. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the council amending for the 24th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (pentabromodiphenyl ether). Brussels, 2001, COM(2001) 12 final, 2001/0018 (COD).
10. *Connel D.W.*: Bioaccumulation behaviour of persistent organic chemicals with aquatic organisms. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 1988, 101–154.
11. *Czaja K., Ludwicki J.K., Góralczyk K., Struciński P.*: Effect of age and number of deliveries on mean concentration of organochlorine compounds in human breast milk in Poland. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1997, 59, 407–413.
12. *Czaja K., Ludwicki J.K., Góralczyk K., Struciński P.*: Organochlorine pesticides, HCB and PCBs in human milk in Poland. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1997, 58, 769–775.
13. *Darnerud P.O., Eriksen G.S., Jóhannesson T., Larsen P.B., Vliuksela M.*: Polybrominated diphenyl ethers: Occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environ. Health Perspect.* 2001, 109, Suppl. 1, 49–68.

14. *De Wit C.A.*: Brominated flame retardants. Swedish Environmental Protection Agency, Report 5065, 2000.
15. Environmental Health Criteria 192. Flame retardants: A general introduction. IPCS, WHO, Geneva, 1997.
16. Environmental Health Criteria 205. Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. IPCS, WHO, Geneva, 1997.
17. *Eriksson P., Jakobsson E., Fredriksson A.*: Brominated flame retardants: A novel class of developmental neurotoxicants in our environment? *Environ. Health Perspect.* 2001, 109, 903–908.
18. *Fowles J.R., Fairbrother A., Baecher-Steppan L., Kerkvliet N.I.*: Immunologic and endocrine effects of the flame retardant pentabromodiphenyl ether (DE-71) in C57BL/6J mice. *Toxicology* 1994, 86, 49–61.
19. *Hallgren S., Sinjari T., Hakansson H., Darnerud P.O.*: Effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) on thyroid hormone and vitamin A levels in rats and mice. *Arch. Toxicol.* 2001, 75, 200–208.
20. *Hardell L., Lindström G., van Bavel B., Wingfors H., Sundelin E., Liljegren G., Lindholm P.*: Do flame retardants increase the risk of non-Hodgkin's lymphoma? The levels of polybrominated diphenyl ethers are increasing in the environment. *Lakortidningen* 1998, 95, 5890–5893.
21. *Hardy M.L.*: Regulatory status and environmental properties of brominated flame retardants undergoing risk assessment in the UE: DBDPO, OBDPO, PeBDPO and HBCD. 6th European Meeting on Fire retardancy of polymeric Materials, September 24–26, 1997, Lille, France.
22. *Hooper K., McDonald T.A.*: The PBDEs: An emerging environmental challenge and another reason for breast-milk monitoring programs. *Environ. Health Perspect.* 2000, 108, 387–392.
23. *Ikonomou M.G., Crewe N., He T., Fischer M.*: Polybrominated diphenyl ethers in biota samples from coastal British Columbia, Canada. *Organohalogen Compds.* 1999, 40, 341–345.
24. *Jansson B., Andersson R., Asplund L., Lützen K., Nylund K., Sellström U., Uvemo V.B., Wahlberg C., Wideqvist V., Odsjö T., Olsson M.*: Chlorinated and brominated persistent organic compounds in biological samples from the environment. *Environ. Toxicol. Chem.* 1993, 12, 1163–1174.
25. *Lindström G., Hardell L., van Bavel B., Wingfors H., Sundelin E., Liljegren G., Lindholm P.*: Current level of 2,2',4,4'-tetrabrominated diphenyl ether in human adipose tissue in Sweden – a risk factor for non-Hodgkin's lymphoma? *Onkology Raport*, 2001, w druku.
26. *Meerts I.A., van Zanden J.J., Luijckx E.A., van Leeuwen-Bol I., Marsh G., Jakobsson E., Bergman A., Brouwer A.*: Potent competitive interactions of some brominated flame retardants and related compounds with human transthyretin *in vitro*. *Toxicol. Sci.* 2000, 56, 95–104.
27. *Meerts I.A.T.M., Letcher R.J., Hoving S., Marsh G., Bergman A., Lemmen J.G., van der Burg B., Brouwer A.*: *In vitro* estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDE, and polybrominated bisphenol A compounds. *Environ. Health Perspect.* 2001, 109, 399–407.
28. *Meironyte D., Noren K., Bergman A.*: Analysis of polybrominated diphenyl ethers in Swedish human milk. A time-related trend study, 1972–1997. *J. Toxicol. Environ. Health* 1999, 58, 329–341.
29. *Meironyte Guvenius D., Bergman A., Noren K.*: Polybrominated diphenyl ethers in Swedish human liver and adipose tissue. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2001, 40, 564–570.
30. *Meneses M., Wingfors H., Schuhmacher M., Domingo J.L., Lindstrom G., van Bavel B.*: Polybrominated diphenyl ethers detected in human adipose tissue from Spain. *Chemosphere* 1999, 39, 2271–2278.
31. *Nylund K., Asplund L., Jansson P., Lützen K., Sellström U.*: Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge. *Chemosphere* 1992, 24, 1721–1730.

32. OECD: Selected brominated flame retardants, 1994, Paris.
33. *Olea N., Olea-Serrano F., Lardelli-Claret P., Rivas A., Barba-Navarro A.*: Inadvertent exposure to xenoestrogens in children. *Toxicol. Ind. Health* 1999, 15, 151–158.
34. *Rahman F., Langford K.H., Scrimshaw M.D., Lester J.N.*: Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) flame retardants. *Sci. Total Environ.* 2001, 275, 1–17.
35. *Rosen D.H., Flanders W.D., Friede A., Humphrey H.E.B., Sinks T.H.*: Half-life of polybrominated biphenyl in human sera. *Environ. Health Perspect.* 1995, 103, 272–274.
36. *Sakai S., Watanabe J., Honda Y., Takatsuki H., Aoki J., Futamatsu M., Shiozaki K.*: Combustion of brominated flame retardants and behaviour of its byproducts. *Chemosphere* 2001, 42, 519–531.
37. *Sellström U., Jansson B., Kierkegaard A., de Wit C., Odsjö T., Olsson M.*: Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in biological samples from the Swedish environment. *Chemosphere* 1993, 26, 1703–1718.
38. *Sellström U., Jansson B., Kierkegaard A., de Wit C.*: Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in biological samples from the Swedish environment. *Chemosphere* 1993, 26, 1703–1718.
39. *Sellström U., Kierkegaard A., Alsberg T., Jonsson P., Wahlberg C., de Wit C.*: Brominated flame retardants in sediments from European estuaries, the Baltic Sea and in sewage sludge. *Organohalogen Compds.* 1999, 40, 383–386.
40. *Sellström U., Kierkegaard A., de Wit C., Jansson B.*: Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish river. *Environ. Toxicol. Chem.* 1998, 17, 1065–1072.
41. *Sijm D.T.H.M.*: The “B” in PBT: Bioaccumulation. W: Persistent, bioaccumulative, and toxic chemicals. I. Fate and exposure, Eds: R.L. Lipnick, J.L.M. Hermens, K.C. Jones, D.C.G. Muir, ACS Symposium Series 772, Academic Chemical Society, Washington, DC, 2000, 13–26.
42. *Sjödin A., Hagmar L., Klasson-Wehler E., Kronholm-Diab K., Jakobsson E., Bergman A.*: Flame retardant exposure: Polybrominated diphenyl ethers in blood from Swedish workers. *Environ Health Perspect.* 1999, 107, 643–648.
43. *Struciński P., Góralczyk K., Ludwicki J.K.*: Abiotyczne i biotyczne przemiany persystentnych związków chloroorganicznych w środowisku. *Roczn. PZH* 1995, 46, 279–292.
44. *Struciński P., Ludwicki J.K., Góralczyk K., Czaja K.*: Wybrane aspekty działania ksenoestrogenów z grupy persystentnych związków chloroorganicznych. *Roczn. PZH* 2000, 51, 211–228.
45. *Szymańska J.*: Badania nad ostrym i podostrym działaniem hepatotoksycznym bromopochodnym benzenu., Łódź 1996, Rozprawa habilitacyjna.
46. *Szymańska J.A.*: Toksykologia wybranych bromopochodnych aromatycznych. *Roczn. PZH* 1996, 47, 13–23.
47. The Swedish National Chemicals Inspectorate: Phase-out PBDEs and PBBs. Report on a Governmental Commission, Stockholm 1999.
48. *Thomas A.R., Marcus M., Zhang R.H., Blanck H.M., Tolbert P.E., Hertzberg V., Henderson A.K., Rubin C.*: Breast-feeding among women exposed to polybrominated biphenyls in Michigan. *Environ. Health Perspect.* 2001, 109, 1133–1137.
49. *Thomsen C., Lundanes E., Becher G.*: Brominated flame retardants in plasma samples from three different occupational groups in Norway. *J. Environ. Monit.* 2001, 3, 366–370.
50. *Vallack H.W., Bakker D.J., Brandt I., Broström-Lundén E., Brouwer A., Bull K.R., Gough C., Guards R., Holoubek I., Jansson B., Koch R., Kuylenstierna J., Lecloux A., Mackay D., McCutcheon P., Mocarelli P., Taalman R.D.F.*: Controlling persistent organic pollutants – what next? *Environ. Technol. Pharmacol.* 1998, 6, 143–175.
51. *Watanabe I., Kawano M., Tatsukawa R.*: Polybrominated and mixed polybromo/chlorinated dibenzo-p-dioxins and -dibenzofurans in the Japanese environment. *Organohalogen Compds.*, 1995, 24, 337–340.

52. *Zakrzewski S.F.*: Podstawy toksykologii środowiska. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1995.
53. *Zhou T., Ross D.G., DeVito M.J., Crofton K.M.*: Effects of short-term *in vivo* exposure to polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormones and hepatic enzyme activities in weanling rats. *Toxicol. Sci.* 2001, 61, 76–82.

Otrzymano: 2001.12.06